

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月11日

出願番号

Application Number:

特願2002-265924

[ST.10/C]:

[JP2002-265924]

出願人

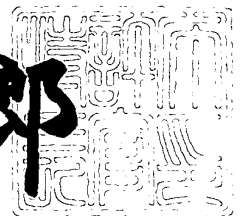
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 6月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049240

【書類名】 特許願
【整理番号】 0290475710
【提出日】 平成14年 9月11日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 H01L 29/28
C07D487/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 小田 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 松村 啓

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082762

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 正知

【電話番号】 03-3980-0339

【選任した代理人】

【識別番号】 100120640

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 幸一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043812

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201252

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有する

ことを特徴とする分子素子。

【請求項 2】 上記励起状態または励起子は光によって形成される

ことを特徴とする請求項 1 記載の分子素子。

【請求項 3】 上記励起状態または励起子は素子外部から注入される

ことを特徴とする請求項 1 記載の分子素子。

【請求項 4】 少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する

ことを特徴とする請求項 1 記載の分子素子。

【請求項 5】 上記少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体は、直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動によって励起状態を形成することができるものである

ことを特徴とする請求項 4 記載の分子素子。

【請求項 6】 上記直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体は、直鎖状共役高分子、直線状非共役高分子または同種もしくは異種の分子で構成された直線状の分子集合体である

ことを特徴とする請求項 5 記載の分子素子。

【請求項 7】 上記少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体は、環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動によって励起状態を形成することができるものである

ことを特徴とする請求項 4 記載の分子素子。

【請求項 8】 上記環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体

は、環状共役高分子、環状非共役高分子または同種もしくは異種の分子で構成された環状の分子集合体である

ことを特徴とする請求項 7 記載の分子素子。

【請求項 9】 1 つの上記分子または分子組織体が少なくとも 1 つ以上の別の上記分子または分子組織体と、共役結合、非共役共有結合、電荷移動的結合、イオン結合、水素結合、 π 電子の相互作用によるスタッキング、ファン・デア・ワールス力またはそれらの中間的な力によって物理的または化学的に結合している

ことを特徴とする請求項 4 記載の分子素子。

【請求項 10】 上記物理的または化学的に結合している少なくとも 2 つ以上の上記分子または分子組織体間で上記励起状態または励起子の移動が非可逆的に進行することを利用して整流機能を得る

ことを特徴とする請求項 9 記載の分子素子。

【請求項 11】 上記物理的または化学的に結合している少なくとも 2 つ以上の上記分子または分子組織体同士がそれらの結合点において互いに非平行であることにより、上記励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する

ことを特徴とする請求項 10 記載の分子素子。

【請求項 12】 少なくとも 2 つ以上の上記分子または分子組織体が互いに結合して接合を形成しており、その結合部位において上記接合が空間的非対称性を有することにより、上記励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する

ことを特徴とする請求項 9 記載の分子素子。

【請求項 13】 少なくとも 1 つの上記分子または分子組織体に少なくとも 1 つの入力端子が設けられている

ことを特徴とする請求項 1 記載の分子素子。

【請求項 14】 上記入力端子は光により表面プラズモン励起を起こさせて上記励起状態または励起子を入力するものである

ことを特徴とする請求項 13 記載の分子素子。

【請求項 15】 所定の分子軌道エネルギーを有する色素分子で上記分子または分子組織体の末端を修飾してそれを上記入力端子とし、そこでの光励起によ

り励起状態または励起子を入力する

ことを特徴とする請求項 1 3 記載の分子素子。

【請求項 1 6】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有する

ことを特徴とする分子組織体。

【請求項 1 7】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有する

ことを特徴とする整流素子。

【請求項 1 8】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させることを特徴とする整流方法。

【請求項 1 9】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有する

ことを特徴とするセンサ素子。

【請求項 2 0】 少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する

ことを特徴とする請求項 1 9 記載のセンサ素子。

【請求項 2 1】 上記少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体の少なくとも 1 つがイオン認識能を有する

ことを特徴とする請求項 2 0 記載のセンサ素子。

【請求項 2 2】 上記イオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化する

ことを特徴とする請求項 2 1 記載のセンサ素子。

【請求項 2 3】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有する

ことを特徴とするスイッチ素子。

【請求項 2 4】 少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する

ことを特徴とする請求項 2 3 記載のスイッチ素子。

【請求項 2 5】 上記少なくとも 2 つ以上の分子または分子組織体の少なく

とも1つがイオン認識能を有する

ことを特徴とする請求項24記載のスイッチ素子。

【請求項26】 上記イオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化する

ことを特徴とする請求項25記載のスイッチ素子。

【請求項27】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする回路素子。

【請求項28】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする論理回路素子。

【請求項29】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする演算素子。

【請求項30】 励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする情報処理素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子電子素子 (Molecular Electronic Devices) を構成要素として必要な機能

を有するデバイスを構築する分子エレクトロニクスは、1974年のA.Aviram, M.A.Ratnerらによる提案 ((1)A.Aviram and M.A.Ratner, Chemical Physics Letter, vol.29, 277(1974))以来、従来の電子デバイスとは全く異なった概念に基づく高機能・高集積化デバイスへの期待から多くの関心を集めてきた ((2)Y.Wada, M. Tsukada, M.Fujihira, K.Matsushige, T.Ogawa, M.Haga, and S.Tanaka, Japanese Journal of Applied Physics, vol.39, p.3835(2000))。分子エレクトロニクスは、さらに最近、ナノスケールのサイエンスやテクノロジーの中心的課題の一つとして取り上げられている。

【0003】

これまでに提案されてきた分子電子素子（もしくは分子ナノエレクトロニクス素子）としては、例えば無機半導体におけるp-n接合の類推から、ドナーとアクセプターとを結合した分子による分子スイッチ、あるいは直鎖状共役分子による分子伝導体などが挙げられる ((3) 和田恭雄、山田啓文、松重和美、応用物理、vol.70, p.1396(2001))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、分子電子素子の実用化には、分子素子の合成、素子機能の確認、分子素子の配向制御、分子素子間や分子素子と外部回路との間の配線による回路の作製、高集積化に伴う分子間相互作用の制御、信頼性、動作速度・発熱・耐環境性・素子寿命などの問題があり、分子エレクトロニクスは実用化からほど遠い段階に留まっている。現時点では、むしろ、マクロな有機材料（例えば、有機薄膜）を構成要素としてデバイス（例えば、有機EL (Electroluminescence) 素子）を構築する有機エレクトロニクスの方が、分子エレクトロニクスよりも実用化に近い段階にあると考えられる。

【0005】

この発明は、従来の分子エレクトロニクスが置かれている上記の状況を新たな発想で打開し、分子エレクトロニクスの潜在的可能性を顕在化させることを意図するものである。より具体的には、この発明は、光合成などの生体系で特徴的な3つの原理、すなわちエネルギー移動 (Energy Transfer)、励起子相互作用 (Ex

citon Coupling) および自己組織化 (Self Assembly) に着目し、これらを積極的に取り入れることにより、従来の分子エレクトロニクスを超えた、ナノスケールのエレクトロニクスの新たな実現方法を提案するものである。

【 0 0 0 6 】

すなわち、この発明が解決しようとする課題は、従来の分子エレクトロニクス素子と全く異なる新規な動作原理による分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々検討を行った結果、2つ以上あるいは2種類以上の分子または分子組織体のある接合点において結合した系において、1つの分子もしくは分子組織体から、結合している別の分子または組織体への励起状態または励起子の移動が、接合点での空間的非対称性を要因として非対称的に進行するという新たな現象を見出した。そして、この現象を応用した素子として、励起状態または励起子の移動に関する整流機能を有する素子を案出し、さらにその整流機能あるいは整流特性を制御することができる利用したスイッチ素子やセンサ素子や論理回路素子などの種々の素子を案出するに至ったものである。

【 0 0 0 8 】

すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子素子である。

【 0 0 0 9 】

励起状態または励起子は、素子に外部から刺激を与えることによって形成あるいは発生させてもよいし、素子外部で発生させたものを注入してもよく、さらにはそれらを併用してもよい。外部刺激としては、典型的には、光、例えば可視光が用いられる。

【 0 0 1 0 】

この分子素子は、一般的には、少なくとも2つ以上（1種類のものでも2種類

以上のものでもよい) の分子または分子組織体を構成要素として有する。この分子または分子組織体の数、種類、配置などは、この分子素子に持たせる機能などに応じて決められる。具体的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、例えば、直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動などによって励起状態を形成することができるものである。上記の直線または直線状の形状を有する分子または分子組織体は、例えば、直鎖状共役高分子、直線状非共役高分子または、シアニン系色素の集合体 (Aggregate) に代表されるような同種もしくは異種の分子で構成された直線状の分子集合体である。あるいは、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体は、環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体であって、光によって直接励起することができるか、または、隣接する分子または分子組織体からの励起エネルギーの移動などによって励起状態を形成することができるものであってもよい。上記の環状または楕円状の形状を有する分子または分子組織体は、例えば、環状共役高分子、環状非共役高分子または、光合成の光捕集構造に代表されるような同種もしくは異種の分子で構成された環状の分子集合体である。

【 0 0 1 1 】

この分子素子においては、典型的には、1つの分子または分子組織体が、少なくとも1つ以上の別の分子または分子組織体と、共役結合、非共役共有結合(飽和結合)、電荷移動的結合、イオン結合、水素結合、 π 電子の相互作用によるスタッキング (Stacking)、ファン・デア・ワールス (van der Waals) 力またはそれらの中間的な力によって物理的または化学的に結合している。そして、典型的には、この物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の分子または分子組織体間で励起状態または励起子の移動が非対称的あるいは非可逆的に進行することを利用して整流機能を得る。最も典型的には、この物理的または化学的に結合している少なくとも2つ以上の分子または分子組織体同士がそれらの結合点において互いに非平行であることにより、励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する。あるいは、言い換えると、この分子素子においては、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体が互いに結合して接合を形成しており、その

結合部位において接合が空間的非対称性を有することにより、励起状態または励起子の移動が非対称的に進行する。

【 0 0 1 2 】

この分子素子に外部から励起状態または励起子を入力するためには、典型的には、この分子素子を構成する少なくとも1つの分子または分子組織体に少なくとも1つの入力端子が設けられる。この入力端子の数および位置は、この分子素子に持たせる機能などに応じて決められる。入力方法の例を挙げると、入力端子において光により表面プラズモン励起を起こさせて励起状態または励起子を入力する方法や、所定の分子軌道エネルギーを有する色素分子で分子または分子組織体の末端を修飾してそれを入力端子とし、そこでの光励起により励起状態または励起子を入力する方法などがある。

【 0 0 1 3 】

この発明の第2の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする分子組織体である。

【 0 0 1 4 】

この発明の第3の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能を有することを特徴とする整流素子である。

【 0 0 1 5 】

この発明の第4の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させることを特徴とする整流方法である。

【 0 0 1 6 】

この発明の第5の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有することを特徴とするセンサ素子である。

【 0 0 1 7 】

このセンサ素子は、一般的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する。典型的には、これらの分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有し、このイオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを利用してイオンセンシングを行う。

【0018】

この発明の第6の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有する
ことを特徴とするスイッチ素子である。

【0019】

このスイッチ素子は、一般的には、少なくとも2つ以上の分子または分子組織体を構成要素として有する。典型的には、これらの分子または分子組織体の少なくとも1つがイオン認識能を有し、このイオン認識能を有する部位にイオンが付着しているか否かによって整流特性が変化することを利用してスイッチングを行う。

【0020】

この発明の第7の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する
ことを特徴とする回路素子である。

【0021】

この回路素子は、種々の用途に用いることが可能であり、その用途またはそれに持たせる機能に応じて、1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。この回路素子は、具体的には、例えば論理回路素子である。

【0022】

この発明の第8の発明は、
励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする論理回路素子である。

【 0 0 2 3 】

この論理回路素子においては、それに持たせる機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【 0 0 2 4 】

この発明の第9の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする演算素子である。

【 0 0 2 5 】

この演算素子においては、それに持たせる演算機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【 0 0 2 6 】

この発明の第10の発明は、

励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能およびその整流特性を制御する機能を有するスイッチ素子を構成要素として有する

ことを特徴とする情報処理素子である。

【 0 0 2 7 】

この情報処理素子においては、それに持たせる情報処理機能に応じて1つまたは2つ以上のスイッチ素子が用いられる。

【 0 0 2 8 】

この発明の第2～第10の発明においては、その性質に反しない限り、この発明の第1の発明に関連して述べたことが成立する。

また、この発明の第7～第10の発明においては、その性質に反しない限り、この発明の第6の発明に関連して述べたことが成立する。

【 0 0 2 9 】

上述のように構成されたこの発明によれば、分子または分子組織体をベースとして、励起状態または励起子の移動を非対称的に進行させる整流機能に基づく新規な動作原理に基づいた、分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ

素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子を実現することができる。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

図 1 はこの発明の第 1 の実施形態を示す。この第 1 の実施形態においては、2 つの直線または直線状の分子または分子組織体が互いに直角に接合している場合に生じる整流効果について説明する。

【 0 0 3 1 】

図 1 A および図 1 B にそれぞれ示すように、直線または直線状の分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して垂直方向（図 1 A）および平行方向（図 1 B）の遷移双極子モーメントを有する 1 つ以上の電子遷移によって構成される励起子 1 2（両矢印は偏極方向を示す）について考える。これらの 2 つの状態の励起子 1 2 のエネルギー準位は、遷移双極子モーメント同士の相互作用の大きさや配置によって決まる。

【 0 0 3 2 】

図 1 C は、2 つの同じ直線または直線状の分子または分子組織体 1 1 をそれぞれの末端で互いに直角に接合して整流素子を構成した場合を示す。この場合、もしも、分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子 1 2（図 1 A）の方が高エネルギー準位の場合には、励起子 1 2 は矢印 A、B の方向に移動する確率が高い。すなわち、励起子 1 2 の移動に非対称性が生じ、励起子 1 2 の移動に関して整流効果が得られる。

【 0 0 3 3 】

一方、もしも、分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して平行に偏極した励起子 1 2（図 1 B）の方が高エネルギー準位の場合には、励起子 1 2 は、矢印 A、B とは逆方向に移動する確率が高い。この場合も、励起子 1 2 の移動に非対称性が生じ、励起子 1 2 の移動に関して整流効果が得られる。

【 0 0 3 4 】

上記の励起子 1 2 の移動の非対称性、すなわち励起子 1 2 の移動に関する整流効果は、2 つの直線状の分子または分子組織体 1 1 の結合部位における接合の空間的非対称性によって導かれるものである。

【 0 0 3 5 】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図 2 A は、メソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体を示す ((4) 小夫家 芳明、「超分子ポルフィリン機能体」マテリアルインテグレーション、Vol.14,p.59,(2001))。このメソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体は、図 2 B に示すような相補的な配位結合 (点線で示す) によって直線状分子組織体を形成する ((5) K.Ogawa and Y.Kobuke,Angewandte Chemie International Edition,Vol.39,p.4070(2000))。

【 0 0 3 6 】

図 2 B に示す直線状分子組織体においては、分子長軸に対して垂直方向および平行方向に遷移双極子モーメントを有する電子遷移で構成された 2 種類の励起子 (それぞれ図 2 C および図 2 D に示す) が存在し、このうち、分子長軸に平行方向に偏極したもの (図 2 D) の方が、エネルギー準位が低い。

【 0 0 3 7 】

図 3 A はメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体を起点とすることにより、図 3 B に示すように、互いに直角な 2 つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図 1 C に示す整流素子を構成することができる。この場合、直線状部位のビルディングブロックとしては、図 3 C に示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体あるいは図 2 A に示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体を用いることができるが、図 3 B においては後者のメソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体を用いた例が示されている。

【 0 0 3 8 】

なお、ポルフィリン系物質に関する研究やその応用研究は多く行われており、そのいくつかを紹介すると、次のとおりである。

(6) 特開 2 0 0 1 - 2 1 3 9 4 5 号公報

正確な長さで構造の単分散系高分子ロッドを構成する、特に極めて長い例えば 106 nm までのオリゴ (5, 15-ジアリール置換 Zn (II) -ポルフィリニレン) 化合物類が開示されている。

【 0 0 3 9 】

(7) 特開 2 0 0 1 - 2 5 3 8 8 3 号公報

新規なメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体、これを繰り返し単位として有する重合体およびこれらの製造方法が開示されている。

(8) 特許第 3 2 5 6 7 4 2 号 (特開 2 0 0 1 - 8 1 0 9 1 号公報)

イミダゾリルポルフィリン金属錯体を単量体とするポルフィリン 2 量体が開示されている。

(9) 特開 2 0 0 1 - 2 1 3 8 8 3 号公報

イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ (ポルフィリン) が開示されている。

【 0 0 4 0 】

(10) 小夫家芳明、「超分子ポルフィリン機能体」マテリアルインテグレーション Vol.14 No.5 p.59(2001)

ポルフィリン組織体による光電流増強効果についてもコメントがある。

【 0 0 4 1 】

(11) I.V.Rubtsov, Y.Kobuke, H.Miyaji, K.Yoshihara "Energy Transfer in a porphyrin chelete assembly" Chemical Physics Letters vol.308,323(1999)

分子間のエネルギー移動が 10 ピコ秒程度であることが報告されている。

(12) 小夫家研究室ホームページ mswebs.aist-nara.ac.jp/LABs/kobuke/index-j.html

ポルフィリン組織体の分子エレクトロニクスへの応用についての概略の説明がある。

【 0 0 4 2 】

(13) Imahori et al. "Photoactive three dimensional monolayers: Porphyrin-Alkanthiolate-stabilized gold cluster" (imahori-jacs2001.pdf)

金・チオール・C₆₀ の組み合わせによる光電変換について報告されている。

(14)今堀博、福住俊一、「分子太陽電池の展望」化学工業、2001年7月号、p. 41

金・チオール・C₆₀の組み合わせによる光電変換について報告されている。

【0043】

(15)N.Aratani,A.Osuka,Y.H.Kim,D.H.Jeong,D.Kim"Extremely Long,Discrete meso-meso-Coupled Porphyrin Arrays"Angewandte Chemie International Edition,39,No.8,p.1458(2000)

共有結合型ポルフィリン組織体の合成および吸収スペクトルについて報告されている。合成は、Ag^Iに促進される5,15-ジアリルポルフィリン(中心金属としてZnを有する)のmeso-meso-カップリング反応を用いる。

【0044】

(16)N.Ohta,Y.Iwaki,T.Ito,I.Yamazaki,A.Osuka"Photoinduced Charge Transfer along a meso,meso-Linked Porphyrin Array"Journal of Physical Chemistry,B.Vol.103,p.11242(1999)

共有結合型ポルフィリン組織体におけるエネルギー移動(励起子)に関する測定について報告されている。整流素子で重要な分子長軸に平行および垂直な励起子の性質を測定している。

【0045】

(17)A.Tsuda,H.Furuta,and A.Osuka"Completely Fused Diporphyrins and Triporphyrin"Angewandte Chemie,International Edition,39,No.14,p.2549(2000)

ポルフィリン高分子の変形で、平面化したものが報告されている。

(18)石田昭人「電子とエネルギーの流れで分子の姿を見る」www.jst.go.jp/pr/announce/20000301/bessi3/kadai2.html

【0046】

(19)山下和男「ポルフィリンによる光エネルギー変換」、表面、Vol.21,No.7,p.406(1983)

中心金属を変えた場合のポルフィリン分子の電子状態変化が詳細に記述されている。この文献の表4(p.414)の第一還元電位(E(P/P⁻))および図11

(p.412)を参照すると、 H_2 の場合よりも小さな $E(P/P^-)$ を有している中心金属は Pd のみである。その他の中心金属を有するポルフィリンが励起子整流素子の分岐点として用いられる場合、その位置で励起子がトラップされることになり、それがイオンによるセンシングやスイッチングに対応することになる。

【0047】

(20)松重和美・田中一義編「分子ナノテクノロジー」、化学同人、1992年
13章に単一分子デバイスの設計と合成について解説があり、10章にナノ連結系によるエネルギー・電子移動デバイスについて解説があり、17章に分子コンピュータの構築について解説がある。

【0048】

(21)A.K.Burrell,D.L.Officer,P.G.Plieger,and D.C.W.Reid,"Synthetic Routes to Multiporphyrin Arrays"Chemical Review,101,p.2751(2001)

ポルフィリン多量体の例が非常に多数記述されている。

整流素子の基本構造となる分子の合成例としては、この文献のScheme17,Scheme19,Scheme21を用いる。特に、整流素子の分岐点を合成する際には、Scheme21の分子53から54を形成する反応に際して、分子53だけでなく、分子53に類似な、図4に示す分子を、分子53に対して半分の割合で混ぜることにより、直角に曲がった3量体を形成することができる。図4において、BPは、アリル基(後述のようなドナー性もしくはアクセプター性置換基を有する)、もしくはアルキル基である。

【0049】

配位結合型分子組織体の基本構成要素であるメソ結合イミダゾリルポルフィリン2量体は、例えば、図5に示す反応により合成することができる((22)Tetrahedron,Vol.50,No.39,p.11427(1994))。さらに、この合成の最終反応(2量体形成)を変形(Modify)し、図6に示す分子を0.5倍加えて反応させることにより、図3Aに示すような曲がったメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン3量体を合成することができる。図5における置換基は C_7H_{15} である必要はなく、アルキルアミノ基(アルキルとしては分岐もしくは直鎖アルキル)、ニトロ基、シアノ基なども用いられる。

【0050】

配位結合型ポルフィリン組織体（小夫家タイプ）に置換基を導入した場合について説明する（図7）。

置換基 X_{ai} , X_{bi} , $Y_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Y_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$ としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有する。

【0051】

ドナー性置換基

$-NR_2$, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基（アルキル基、アルコキシ基）

アクセプター性置換基

$-CN$ （シアノ基）、 NO_2 （ニトロ基）、 SO_3H （スルホ基）を有する。

【0052】

共有結合型ポルフィリン組織体（大須賀タイプ）に置換基を導入し、中心金属は有さない場合について説明する（図8）。

置換基 X_{ai} , X_{bi} , $Y_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Y_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$ としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有するベンゼン環（アリル基）を導入する。

【0053】

ドナー性置換基が付いたアリル基

$-NR_2$, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基（アルキル基、アルコキシ基）

アクセプター性置換基が付いたアリル基

$-CN$ （シアノ基）、 NO_2 （ニトロ基）、 SO_3H （スルホ基）を有する

【0054】

共有結合型ポルフィリン組織体（大須賀タイプ）に置換基を導入し、中心金属は

有する場合について説明する(図9)。

置換基 X_{ai} , X_{bi} , $Y_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Y_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_a(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$, $Z_b(1, 2, 3, \dots, n, \dots, N)$ としては、以下のドナー性、もしくはアクセプター性置換基を有するベンゼン環(アリル基)を導入する。

【0055】

ドナー性置換基が付いたアリル基

$-NR_2$, RはCとHとOとで構成される、分岐もしくは直鎖状の置換基(アルキル基、アルコキシ基)

アクセプター性置換基が付いたアリル基

$-CN$ (シアノ基)、 NO_2 (ニトロ基)、 SO_3H (スルホ基)を有する

【0056】

この整流素子への励起状態または励起子の入力は、例えば次のようにして行うことができる。

図10にその一例を示す。図10に示すように、この例では、分子または分子組織体11の末端をチオールを用いてAu、Ag、Ptなどからなる金属薄膜13の一方の面と接続する。この金属薄膜13の他方の面は直角プリズム14の斜面と密着させておく。分子または分子組織体11の具体的な構造例を図11に示す。

【0057】

このように構成された入力端子の直角プリズム14の互いに直交する二つの面のうち的一方に外部から光15を入射させると、金属薄膜13において表面プラズモンが励起され、それによって分子または分子組織体11の末端に励起子12が発生する。

なお、表面プラズモン励起は、光だけでなく、電子のような荷電粒子によっても起こさせることが可能である。

なお、ポルフィリンの表面プラズモン励起に関する報告例がある((23)A.Ishida and T.Majima"Surface Plasmon Excitation of Porphyrin self-assembly mon

olayers on an Au surface" *Nanotechnology* 10, p.308(1999))。

【 0 0 5 8 】

励起状態または励起子の入力方法としては、上記の表面プラズモン励起の方法以外に、適当な分子軌道エネルギーを持つ色素分子 (boron-dipyrromethene) で分子または分子組織体 1 1、例えばポルフィリン組織体の末端を修飾し、そこで光励起を入力として用いる方法も挙げられる ((24) R.W.Wagner and J.S.Lindsey "A Molecular Photonic Wire" *J.Am.Chem.Soc.* 1994, 116, 9759-9760)。

【 0 0 5 9 】

この整流素子の出力方法としては、この整流素子を構成する分子または分子組織体 1 1 から信号を取り出す位置を、蛍光を発する適当な分子で修飾する方法が挙げられる。具体的には、例えば次のとおりである。すなわち、整流素子を構成する分子または分子組織体 1 1 の末端を蛍光色素で修飾する。分子または分子組織体 1 1 に入力された励起状態または励起子は最終的にこの蛍光色素に到達し、この蛍光色素から蛍光が発する。そして、単一分子イメージング法 (例えば、(25) 大阪大学の柳田俊雄教授のグループの成果 http://www.jst.go.jp/erato/project/ysu_P/syn/index.html (26) 浜松ホトニクスの商品カタログ <http://www.hpk.co.jp/jpn/products/SYS/C8600J.htm>) を用いて、この単一蛍光色素からの蛍光を CCD カメラでイメージングする。また、分子または分子組織体 1 1 の末端を修飾する蛍光色素の具体例を挙げると、例えば分子または分子組織体 1 1 がポルフィリン組織体である場合、最低限としてポルフィリン組織体自身からのものを利用するのが容易であると考えられる。ポルフィリンからの蛍光については、(27) Y.Kobuke and H.Miyaji, *Journal of American Chemical Society* 116, p.4111 (1994) に 600 ± 20 nm 程度の波長であると記されている。ポルフィリン以外の蛍光色素を分子または分子組織体 1 1 の末端に修飾する場合には、ポルフィリンからエネルギーが生じるような低い最低非占分子軌道 (LUMO) を有する分子である必要があると考えられる。なお、蛍光は発しないが、 C_{60} はポルフィリンからのエネルギー移動が生じる分子である。

【 0 0 6 0 】

次に、この整流素子について行ったシミュレーション結果について説明する。

その結果を図12および図13に示す。ここで、図12は、互いに直交する2つの直線または直線状の分子または分子組織体11上を励起子12が移動する様子を示し、 x , y は分岐点を原点にとったときのそれぞれの分子または分子組織体11の長軸方向の座標を表す。また、図13は励起状態の番号と励起エネルギーとの関係を示す。

【0061】

図12および図13からわかるように、一方の分子または分子組織体11上を移動する励起子12の偏極が高エネルギー準位（励起エネルギー）の状態、すなわち状態1であるとき、中間のエネルギー準位の状態、すなわち状態2を経て、他方の分子または分子組織体11上を励起子12が低エネルギー準位の状態、すなわち状態3となる偏極で移動する。

【0062】

ここで、配位結合型ポルフィリン組織体の光物性に関する考察の結果について説明する。予備的考察として、互いに平行に配置された1次元遷移双極子系の励起エネルギー（エネルギー準位）に関して議論し、系の方向と遷移双極子の向きとが平行か垂直かで励起エネルギーのシフトの符号が変わることをみる。これは既に述べたように、分子または分子組織体11の長軸に対して励起子12が垂直方向に偏極しているか水平方向に偏極しているかでエネルギー準位、すなわち励起エネルギーが異なることに対応する。この考察を踏まえ、配位結合型ポルフィリン組織体の光吸収スペクトルを計算し、その特性について議論する。

【0063】

複数の遷移双極子が配置された系の光学吸収に関し、まず簡単な場合についてみる。1次元方向に格子間隔 a でサイトが並ぶ電子系を考える。各サイトは、基底状態および励起状態の2状態を持つ。以下では、一重項励起のみを考える。よって、スピンの効果はあらわには現れない。系のサイズは、各サイトで励起を生じさせるのに必要なエネルギーを持った光の波長よりも十分短いとする。この場合、系の内部の位置による光電場の大きさの違いは無視できる。系の電子と光電場 ($E(t)$ とする) との相互作用は、次式のハミルトニアンで与えられる。

【数 1】

$$\hat{\mathcal{H}}' = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

ここに、

【数 2】

 $\hat{\mathbf{d}}$

は遷移双極子演算子であり、位置演算子

【数 3】

 $\hat{\mathbf{r}}$

を用いて、次式で定義される。

【数 4】

$$\hat{\mathbf{d}} = (-e)\hat{\mathbf{r}} \quad (2)$$

ここに $(-e)$ は電子の電荷である。一般に、状態 $|k\rangle$ から $|j\rangle$ への遷移に関する遷移双極子モーメントは、次式で与えられる。

【数 5】

$$\mathbf{d}_{jk} = \langle j | \mathbf{d} | k \rangle \quad (3)$$

また、対応する光電場との相互作用の大きさは、次式で与えられる。

【数 6】

$$\langle j | \hat{\mathcal{H}} | k \rangle = \mathbf{d}_{jk} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (4)$$

【0 0 6 4】

以下では簡単のため、各サイトの励起エネルギーが等しい（この励起エネルギーを E_g とする）場合を扱うが、拡張は容易である。1 励起状態のみに着目すると、系全体の励起状態はサイトの個数（ N とする）と同数存在する。遷移双極子間の相互作用を無視することができるとき、これらの励起エネルギーは E_g に縮退している。遷移双極子相互作用が有限のとき、この縮退がとけ、各励起状態は様々な遷移双極子モーメントを持つようになる。相互作用によるエネルギーの分裂の大きさが E_g に比べて小さい場合には、 E_g 近傍の励起エネルギーを持つのはこれら N 個の励起状態のみである。以下、励起状態をこれらに限定して議論するが、2 励起状態以上を含める拡張は端的に行うことができる。

【0 0 6 5】

全系の状態を以下のように表す。

【数 7】

$$|s_1, \dots, s_j, \dots, s_N\rangle = |s_1\rangle \cdots |s_j\rangle \cdots |s_N\rangle \quad (5)$$

ここに、 s_j はサイト j での状態を表し、基底状態のとき g_j 、励起状態のとき e_j と表記する。全系の基底状態 $|\Psi_0\rangle$ は次式で与えられる。

【数 8】

$$|\Psi_0\rangle = |g_1, \dots, g_j, \dots, g_N\rangle \quad (6)$$

全系の励起状態

【数 9】

$$|\Psi_\nu\rangle \quad (\nu = 1, \dots, N)$$

は、各サイトでの励起状態の線形結合で次式のように表される。

【数 10】

$$|\Psi_\nu\rangle = \sum_{j=1}^N C_\nu^{(j)} |g_1, g_2, \dots, g_{j-1}, e_j, g_{j+1}, \dots, g_N\rangle \quad (7)$$

ここに、

【数 11】

$$|g_1, g_2, \dots, g_{j-1}, e_j, g_{j+1}, \dots, g_N\rangle$$

は、 j 番目のサイトにおける励起状態であり、

【数 12】

$$C_\nu^{(j)}$$

は係数である。

【数 13】

$$|\Psi_\nu\rangle$$

は、次のシュレーディンガー方程式にしたがう。

【数 14】

$$\mathcal{H}|\Psi_\nu\rangle = E_\nu |\Psi_\nu\rangle \quad (8)$$

ここに、

【数 15】

$$E_\nu$$

は

【数 16】

$|\Psi_v\rangle$

の固有エネルギーである。ハミルトニアン

【数 17】

\mathcal{H}

の行列要素は、基底状態と励起状態とでブロック化され、それぞれ次式のように与えられる。

【数 18】

$$\begin{aligned} \langle g_1, \dots, g_j, \dots, g_N | \mathcal{H} | g_1, \dots, g_j, \dots, g_N \rangle &= 0 \\ \langle g_1, \dots, e_j, \dots, g_N | \mathcal{H} | g_1, \dots, e_k, \dots, g_N \rangle &= \delta_{j,k} E_g + (1 - \delta_{j,k}) V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) \\ &\quad j, k = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (9)$$

ここに、

【数 19】

$V^{dd}(s_j, s'_j; s_k, s'_k)$

はサイト i , j にそれぞれ位置する遷移双極子

【数 20】

$\mathbf{d}_{s_j, s'_j}, \mathbf{d}_{s_k, s'_k}$

間の相互作用であり、次式で与えられる。

【数 21】

$$V^{dd}(s_j, s'_j; s_k, s'_k) = \frac{1}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{ij}|^3} \left[\mathbf{d}_{s_j, s'_j} \cdot \mathbf{d}_{s_k, s'_k} - 3 \frac{(\mathbf{d}_{s_j, s'_j} \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_{s_k, s'_k} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \right] \quad (10)$$

ここに ϵ は誘電率である。また、 \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j はサイト i , j の座標、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ である。

【0066】

状態

【数 22】

$|\Psi_v\rangle$

から

【数 2 3】

$|\Psi_\mu\rangle$

への遷移に関する遷移双極子モーメントの大きさは、一般に次式で与えられる。

【数 2 4】

$$\begin{aligned} d_{\mu\nu} &= \langle \Psi_\mu | \hat{d} | \Psi_\nu \rangle \\ &= \sum_{s_1=g_1}^{e_1} \sum_{s_2=g_2}^{e_2} \cdots \sum_{s_N=g_N}^{e_N} \sum_{s'_1=g_1}^{e_1} \sum_{s'_2=g_2}^{e_2} \cdots \sum_{s'_N=g_N}^{e_N} \\ &\quad \langle \Psi_\mu | s_1, s_2, \dots, s_N \rangle d_{s_j, s'_j}^{(N)} \langle s'_1, s'_2, \dots, s'_N | \Psi_\nu \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

ここに、

【数 2 5】

$d_{s_j, s'_j}^{(N)}$

を次式で定義した。

【数 2 6】

$$d_{s_j, s'_j}^{(N)} = \delta_{s_1, s'_1} \cdots \delta_{s_{j-1}, s'_{j-1}} d_{s_j, s'_j} \delta_{s_{j+1}, s'_{j+1}} \cdots \delta_{s_N, s'_N} \quad (12)$$

【 0 0 6 7】

式 (10) よりわかるとおり、遷移双極子間の相互作用は、それらの配置に大きく依存し、それによって全系の励起状態、ひいては系の光学応答も異なってくる。以下では例として、各サイトの遷移双極子が系の方向に平行な場合および垂直な（かつ同一平面内にある）場合のそれぞれについて、励起状態の遷移双極子モーメント、そして光学吸収を計算する。

【 0 0 6 8】

平行な場合

便宜のため、 $\mathbf{r}_j = (j a, 0, 0)$ となるように座標原点をとる。このことで一般性は失われない。以下では簡単な場合として、各サイトでの遷移双極子が同一である状況を考え、サイト j の遷移双極子を

【数 2 7】

$$\mathbf{d}_{e_j, g_j} = (d, 0, 0)$$

とする。この場合、式 (10) より、式 (9) に現れる遷移双極子相互作用は、次

のように与えられる。

【数 2 8】

$$V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) = -2V_d(j, k) \quad (13)$$

ここに、 $V_d(j, k)$ は、

【数 2 9】

$$V_d(j, k) = \frac{|d|^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{jk}|^3} \quad (14)$$

で与えられる。

【0 0 6 9】

$N = 2$ のとき、式 (8) を解くと、系は次の二つの励起状態を持つことがわかる。

【数 3 0】

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_1g_2\rangle + |g_1e_2\rangle), |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_1g_2\rangle - |g_1e_2\rangle) \quad (15)$$

各々の励起エネルギーは次のとおりである。

【数 3 1】

$$E_1 = E_g - 2V_d(1, 2) \quad (16)$$

$$E_2 = E_g + 2V_d(1, 2)$$

各状態間の遷移双極子モーメントを式 (11) にしたがって計算する。例として、

$|\Psi_0\rangle$ から $|\Psi_1\rangle$ への遷移に対応する d_{10} は、以下のように計算される。

【数 3 2】

$$\begin{aligned} d_{10} &= \langle \Psi_1 | (|g_1g_2\rangle d_{g_1,e_1} \langle e_1g_2| + |g_1g_2\rangle d_{g_2,e_2} \langle g_1e_2| \\ &\quad + |e_1g_2\rangle d_{e_1,g_1} \langle g_1g_2| + |g_1e_2\rangle d_{e_2,g_2} \langle g_1g_2|) | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle e_1g_2| + \langle g_1e_2|) (d_{e_1,g_1} |g_1g_2\rangle + d_{e_2,g_2} |g_2g_2\rangle) \langle g_1g_2|g_1g_2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{e_1,g_1} + d_{e_2,g_2}) \\ &= (\sqrt{2}d, 0, 0) \end{aligned} \quad (17)$$

ほぼ同様にして、以下が得られる。

【数 3 3】

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_{00} &= \mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = (0, 0, 0) \\
 \mathbf{d}_{01} &= (\mathbf{d}_{10})^* = (\sqrt{2}d^*, 0, 0) \\
 \mathbf{d}_{20} &= \mathbf{d}_{02} = (0, 0, 0) \\
 \mathbf{d}_{21} &= \mathbf{d}_{12} = (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{18}$$

したがって、光学活性な状態の励起エネルギーは E_g より低エネルギー側にシフトする。直感的には、軸に平行な 2 本の遷移双極子を並べるとき、同じ符号の電荷を向かい合わせるよりも、逆の電荷を向かい合わせる方がクーロン相互作用エネルギーが低くなる。前者の配置では有限の遷移双極子モーメントが残るが、後者の配置では遷移双極子モーメントが打ち消しあってゼロとなるのである。

【0 0 7 0】

垂直な場合

遷移双極子が互いに平行であり、したがって同一平面内にある場合を考える。この場合、一般性を失うことなく、 $\mathbf{d}_j = (0, d, 0)$ ($j = 1, \dots, N$) とおける。式 (9) の遷移双極子相互作用は、次式で与えられる。

【数 3 4】

$$V^{dd}(e_j, g_j; g_k, e_k) = +V_d(j, k) \tag{19}$$

ここに、 V_d は式 (14) と同じである。 $N = 2$ のとき、系は式 (15) の励起状態を持ち、各々の励起エネルギーおよび遷移双極子は、次のとおりである。

【数 3 5】

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_g + V_d(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 E_2 &= E_g - V_d(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)
 \end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_{00} &= \mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = (0, 0, 0) \\
 \mathbf{d}_{10} &= (0, \sqrt{2}d, 0), \quad \mathbf{d}_{01} = (0, \sqrt{2}d^*, 0) \\
 \mathbf{d}_{20} &= \mathbf{d}_{02} = (0, 0, 0) \\
 \mathbf{d}_{21} &= \mathbf{d}_{12} = (0, 0, 0)
 \end{aligned} \tag{21}$$

したがって、光学活性な状態の励起エネルギーは E_g より高エネルギー側にシフトする。高エネルギー状態の方が光学活性である。この場合も、上記の平行な場合と同様、直感的に理解できる。すなわち、遷移双極子が逆向きに並び、遷移双

極子モーメントが打ち消しあってゼロとなる配置の方が、電荷間の反発が小さくなるために、エネルギーが低くなる。

【0071】

光学吸収

入射光の電場を E 、これにより誘起される分極を P とする。光学感受率 χ は、次式で定義される。

【数36】

$$P = \epsilon \chi E \quad (22)$$

電場が強くない場合、光学感受率 χ は線形応答の範囲で記述することができる。入射光のエネルギーを ω 、偏光方向を α ($=x, y, z$) としたとき、 χ は次式で与えられる。

【数37】

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\epsilon N} \sum_{\nu=1}^N \left[\frac{|d_{\nu 0}^{\alpha}|^2}{E_{\nu} - i\hbar\omega - i\hbar/\tau_{\nu}} + \frac{|d_{\nu 0}^{\alpha}|^2}{E_{\nu} + i\hbar\omega + i\hbar/\tau_{\nu}} \right] \quad (23)$$

ここに、

【数38】

$d_{\nu 0}^{\alpha}, E_{\nu}$
はそれぞれ基底状態 0 から励起状態 ν への遷移双極子モーメントの α 成分および励起エネルギーを、

【数39】

τ_{ν}

は励起状態 ν の緩和時間を表す。 N は状態の総数である。光吸収は $\text{Im } \chi(\omega)$ で与えられる。

【0072】

一般に、軸の方向に平行な遷移双極子を配置した系では、光学活性な励起状態のエネルギーは低エネルギー側にシフトし (図14)、軸の方向に垂直な遷移双極子を配置した系では、光学活性な励起状態のエネルギーは高エネルギー側にシフトする (図15)。

【0073】

以上のように、この第 1 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく、励起子の整流素子を実現することができる。

【0074】

次に、この発明の第 2 の実施形態について説明する。

この第 2 の実施形態においては、第 1 の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図 1 6 A は第 1 の実施形態の図 3 B と同じ図であるが、この整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Z_n を中心金属として有するか否かにより、励起子の整流効果が変化する。すなわち、図 1 6 A に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Z_n を中心金属として有するが、図 1 6 B に示すようにメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Z_n を中心金属として有しないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第 1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0075】

この第 2 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0076】

次に、この発明の第 3 の実施形態について説明する。

この第 3 の実施形態においては、第 1 の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子を構成する場合について説明する。

第 2 の実施形態においては、第 1 の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Z_n を中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果が変化することを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第 3 の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図 1 6 A に示す状態においては、メソ結合非

直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有するが、図 1 6 B に示すようにメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有しないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環への Zn^{2+} の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

その他のことは第 1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0077】

この第 3 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素子を実現することができる。

【0078】

図 1 7 はこの発明の第 4 の実施形態を示す。この第 4 の実施形態においては、3 つの直線状の分子または組織体が接合している場合に生じる整流効果について説明する。

【0079】

図 1 7 に示すように、この第 4 の実施形態においては、3 つの同じ直線状の分子または分子組織体 1 1 を、全体として T 字形状をなすように接合して整流素子を構成している。

【0080】

この場合、もしも、分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子 1 2 の方が、平行方向に偏極した励起子 1 2 よりも高エネルギー準位の場合には、矢印 A のように移動して接合点に入った励起子 1 2 は、矢印 B および矢印 C のように分かれる確率が高くなる。この場合、もしも矢印 B 方向および矢印 C 方向について、分子または分子組織体 1 1 の構成要素の励起状態または励起子が同じエネルギー準位を有するのであれば、励起子 1 2 が矢印 B 方向と矢印 C 方向とに分岐する確率は等しい。これは、矢印 A 方向の分子または分子組織体 1 1 から、3 つの分子または分子組織体 1 1 の矢印 B 方向および矢印 C 方向の結合部位を見た場合、その結合部位における接合が空間的に対称性を有するためである。

【 0 0 8 1 】

一方、図 1 8 に示すように、もしも、分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子 1 2 の方が、平行方向に偏極した励起子 1 2 よりも高エネルギー準位の場合に、矢印 A の方向に移動して接合点に入った励起子 1 2 は、矢印 B および矢印 C のように分かれる確率が高くなる。ただし、この場合、矢印 B 方向および矢印 C 方向に分かれる確率は互いに等しくない。これは、矢印 A 方向の分子または分子組織体 1 1 から、3 つの分子または分子組織体 1 1 の矢印 B 方向および矢印 C 方向の結合部位を見た場合、その結合部位における接合が空間的に非対称性を有するためである。

【 0 0 8 2 】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図 1 9 はメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 4 量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 4 量体を起点とすることにより、全体として T 字形状をなすように 3 つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図 1 7 または図 1 8 に示す整流素子を構成することができる。直線状部位のビルディングブロックとして、図 3 C に示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体あるいは図 2 A に示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体を用いることができることは、第 1 の実施形態と同様である。

その他のことは第 1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【 0 0 8 3 】

この第 4 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく整流素子を実現することができる。

【 0 0 8 4 】

次に、この発明の第 5 の実施形態について説明する。

この第 5 の実施形態においては、第 4 の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図 1 9 に示す整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 4 量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有するか否

かにより、励起子の整流効果に変化する。すなわち、図19に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有しないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0085】

この第5の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0086】

次に、この発明の第6の実施形態について説明する。

この第6の実施形態においては、第4の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子を構成する場合について説明する。

第5の実施形態においては、第4の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果に変化することを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第6の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図19に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン4量体の中央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有しないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環への Zn^{2+} の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0087】

この第6の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素

子を実現することができる。

【 0 0 8 8 】

図 2 0 はこの発明の第 7 の実施形態を示す。この第 7 の実施形態においては、4 つの直線状の分子または組織体が互いに直角に接合している場合に生じる整流効果について説明する。

【 0 0 8 9 】

図 2 0 に示すように、この第 7 の実施形態においては、4 つの同じ直線状の分子または分子組織体 1 1 を、全体として十字形状をなすように接合して整流素子を構成している。

【 0 0 9 0 】

この場合、もしも、分子または分子組織体 1 1 の長軸に対して垂直方向に偏極した励起子 1 2 の方が、平行方向に偏極した励起子 1 2 よりも高エネルギー準位の場合には、矢印 A のように接合点に入った励起子は、矢印 B、C、D のように分かれる。この場合、矢印 C 方向と矢印 D 方向とがエネルギー的に対称である場合には、矢印 C 方向と矢印 D 方向とに励起子 1 2 が分岐する確率は互いに等しい可能性が高く、励起子 1 2 が矢印 B 方向に分岐する確率は、これらとは等しくない可能性が高い。

【 0 0 9 1 】

次に、この整流素子の具体的な構造例について説明する。

図 2 1 はメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 5 量体を示す。このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン 5 量体を起点とすることにより、全体として十字形状をなすように 4 つの方向にそれぞれ配位結合によって直線状分子組織体を形成することができ、図 2 0 に示す整流素子を構成することができる。直線状部位のビルディングブロックとして、図 3 C に示すメソ結合直線型イミダゾリルポルフィリン 3 量体あるいは図 2 A に示すメソ結合イミダゾリルポルフィリン 2 量体を用いることができることは、第 1 の実施形態と同様である。

その他のことは第 1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【 0 0 9 2 】

この第 7 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づく整流素子を

実現することができる。

【0093】

次に、この発明の第8の実施形態について説明する。

この第8の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子を用いてイオンセンサ素子を構成する場合について説明する。

図21に示す整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するか否かにより、励起子の整流効果が変わる。すなわち、図21に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有しないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なる。この原理を用いてイオンセンサ機能を実現することができる。

その他のことは第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0094】

この第8の実施形態によれば、従来になかった新規な動作原理に基づくイオンセンサ素子を実現することができる。

【0095】

次に、この発明の第9の実施形態について説明する。

この第9の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子を用いてスイッチ素子を構成する場合について説明する。

第8の実施形態においては、第7の実施形態による整流素子の接合部位に相当するメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するか否かにより励起子の整流効果が変わることを利用してイオンセンサ素子を実現することができることを述べたが、この第9の実施形態においては、この原理を利用して、イオンによる整流制御が可能なスイッチ素子を構成する。すなわち、図21に示す状態においては、メソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中央部のポルフィリン環がZnを中心金属として有するが、このメソ結合非直線型イミダゾリルポルフィリン5量体の中

央部のポルフィリン環が Zn を中心金属として有さないと、これらの二つの状態間では励起子の整流効果が異なることから、その中央部のポルフィリン環への Zn^{2+} の出入りを制御することにより、励起子の整流効果を制御することができ、これによりスイッチ機能を得ることができる。

その他のことは第 1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0096】

この第 9 の実施形態によれば、従来にない新規な動作原理に基づくスイッチ素子を実現することができる。

【0097】

以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0098】

例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、物質、原料、反応などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、構造、物質、原料、反応などを用いてもよい。

【0099】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、新規な動作原理に基づいた、分子素子、分子組織体、整流素子、整流方法、センサ素子、スイッチ素子、回路素子、論理回路素子、演算素子および情報処理素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図 2】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 3】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための

略線図である。

【図 4】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 5】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の作製に用いるポルフィリン系物質の合成例を説明するための略線図である。

【図 6】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の作製に用いるポルフィリン系物質の合成例を説明するための略線図である。

【図 7】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 8】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 9】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 1 0】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の入力端子の一例を説明するための略線図である。

【図 1 1】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子の入力端子の一例を説明するための略線図である。

【図 1 2】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子について行ったシミュレーションの結果を示す略線図である。

【図 1 3】

この発明の第 1 の実施形態による整流素子について行ったシミュレーションの結果を示す略線図である。

【図 1 4】

軸の方向に平行な遷移双極子を配置した系のエネルギー準位図を示す略線図である。

【図 1 5】

軸の方向に垂直な遷移双極子を配置した系のエネルギー準位図を示す略線図である。

【図 1 6】

この発明の第 2 の実施形態によるイオンセンサ素子の動作を説明するための略線図である。

【図 1 7】

この発明の第 4 の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図 1 8】

この発明の第 4 の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図 1 9】

この発明の第 4 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

【図 2 0】

この発明の第 7 の実施形態による整流素子を示す略線図である。

【図 2 1】

この発明の第 7 の実施形態による整流素子の具体的な構造例を説明するための略線図である。

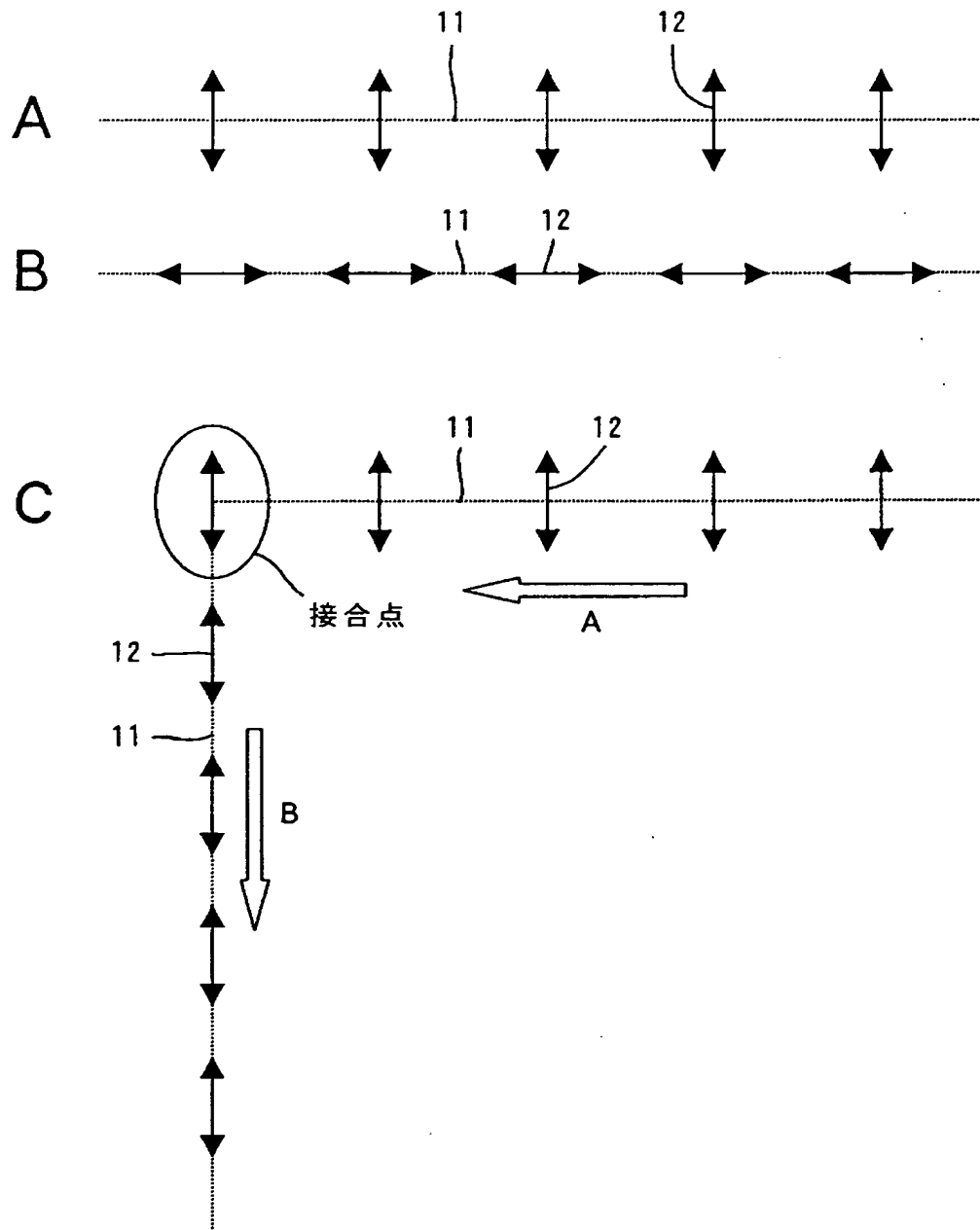
【符号の説明】

1 1 . . . 分子または分子組織体、 1 2 . . . 励起子、 1 3 . . . 金属薄膜、
1 4 . . . 直角プリズム、 1 5 . . . 光

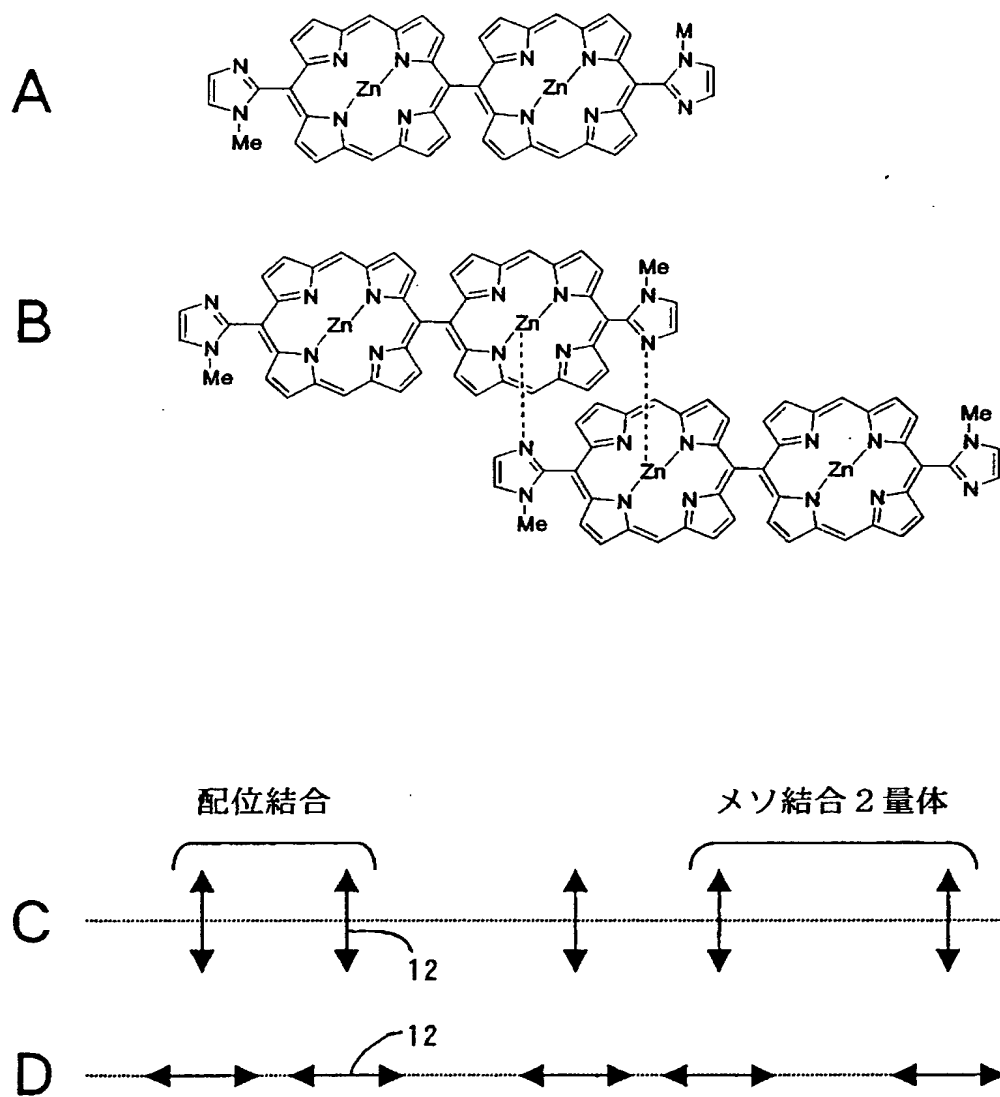
【書類名】 図面

【図 1】

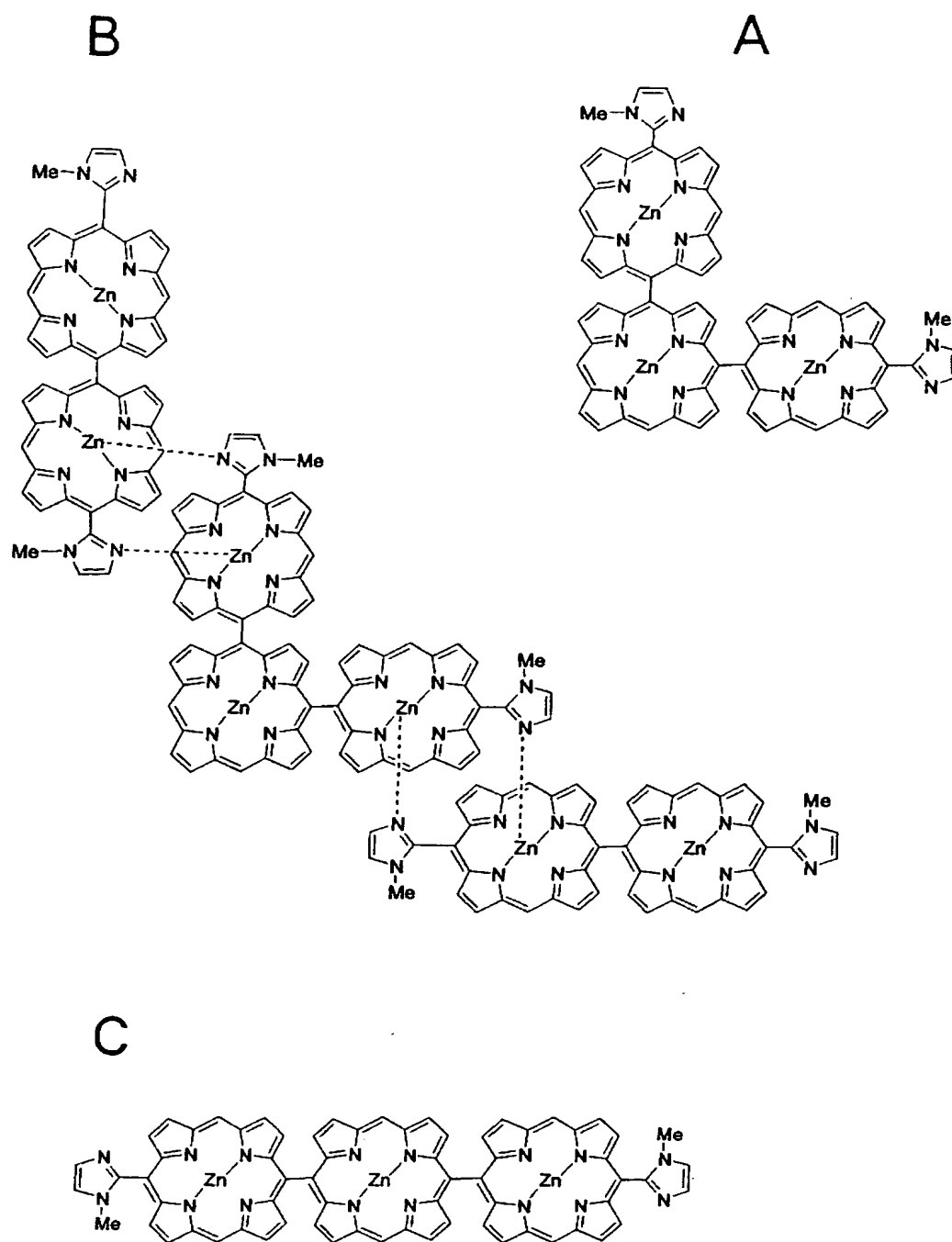
分子または分子組織体 励起子



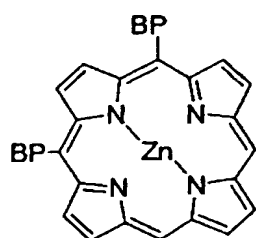
【図 2】



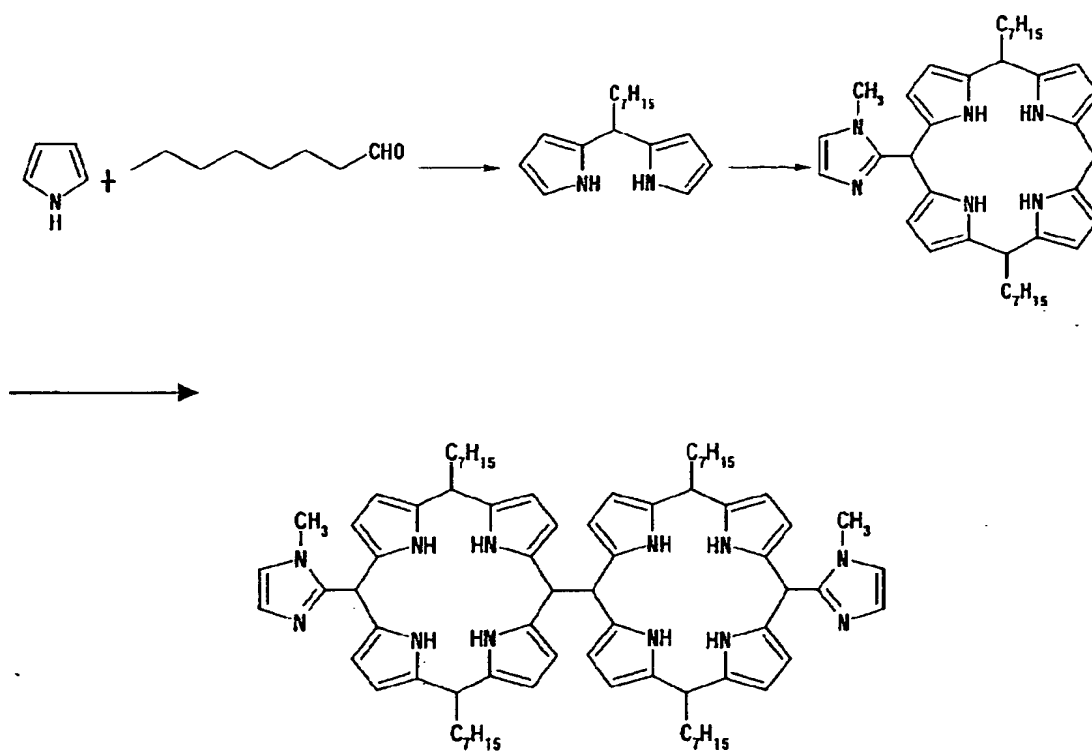
【図 3】



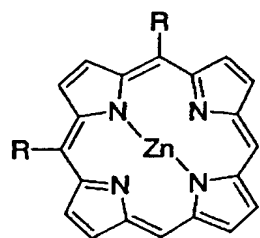
【図 4】



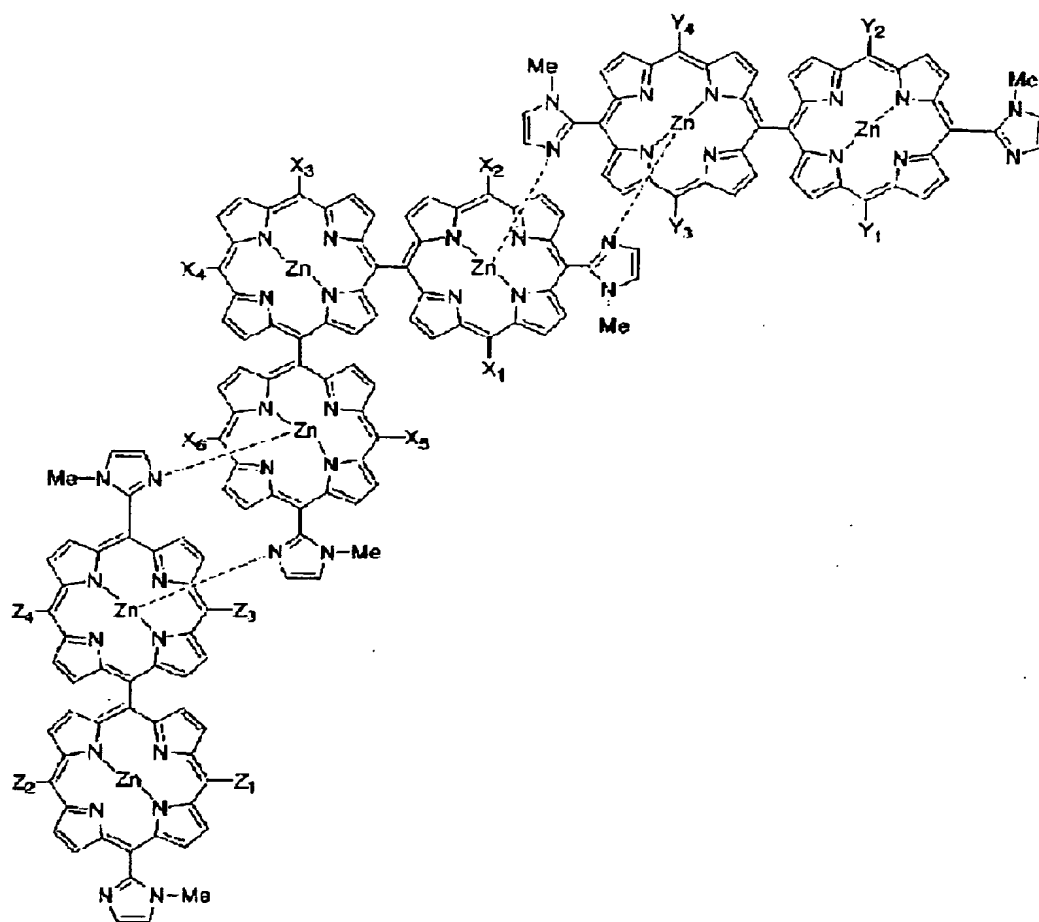
【図 5】



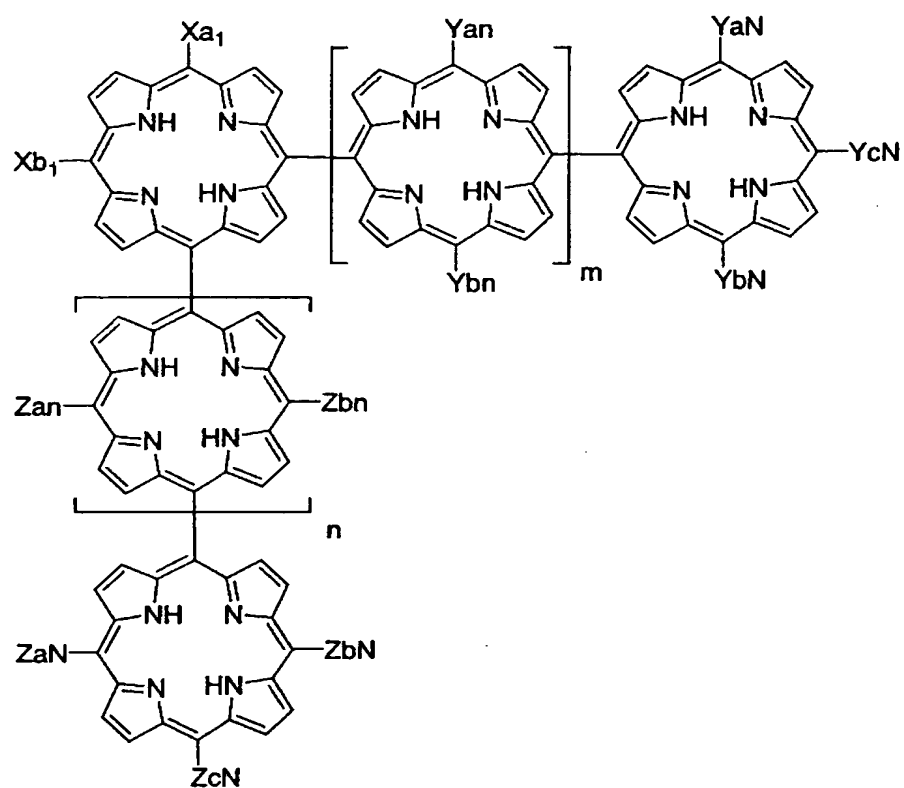
【図 6】



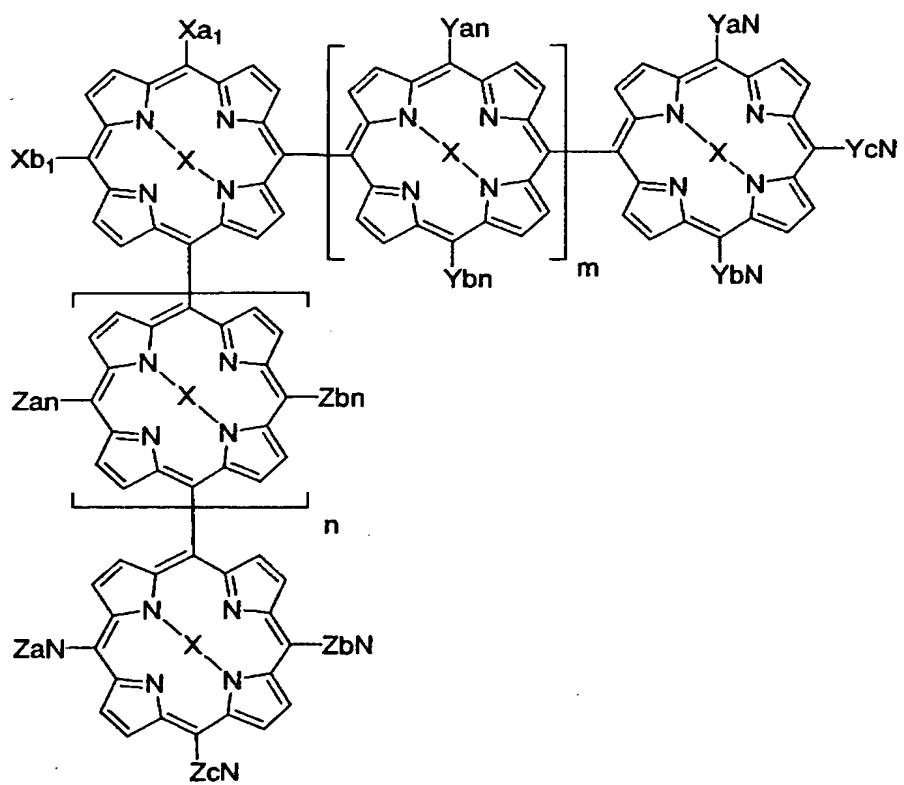
【図 7】



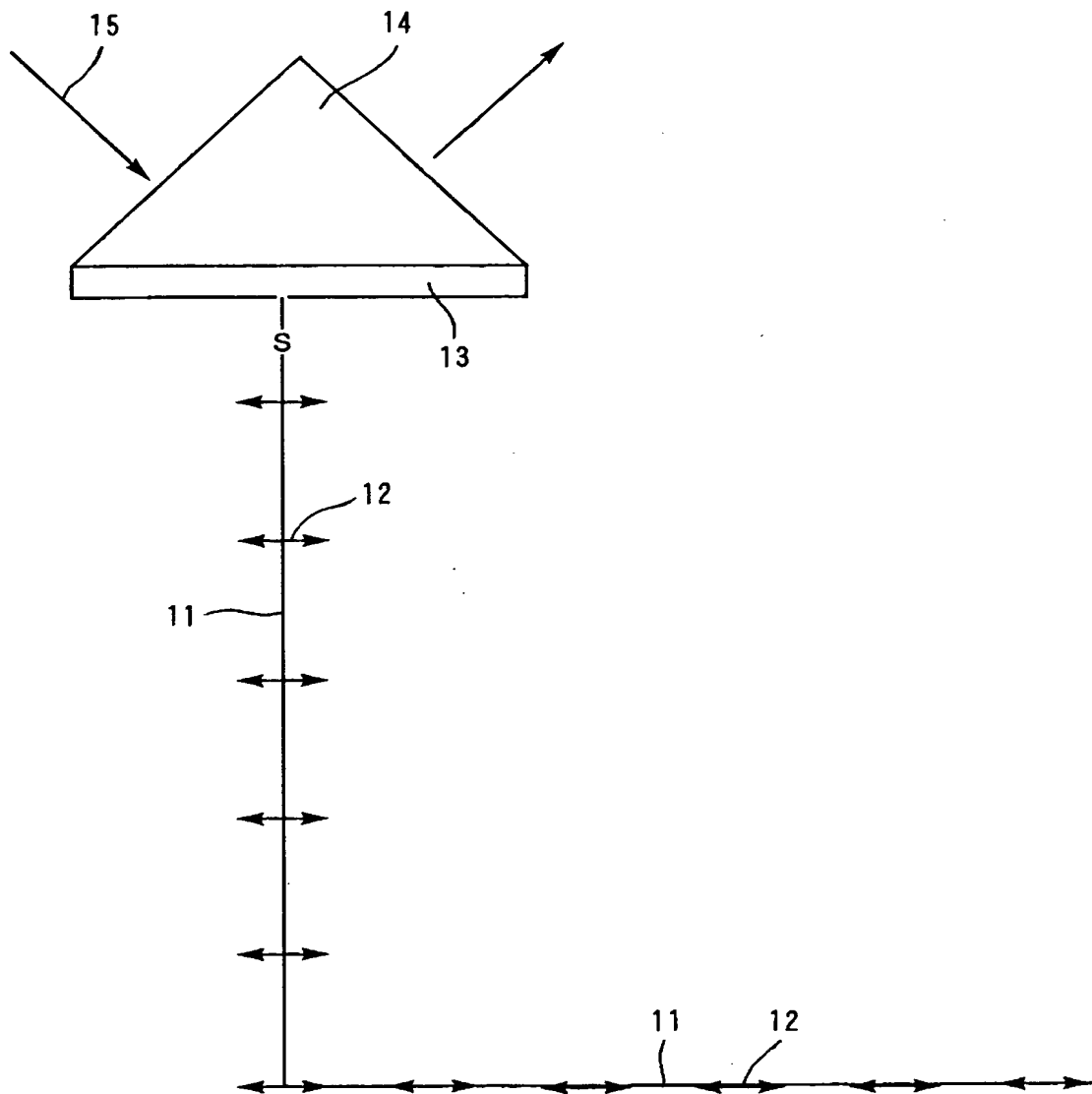
【図 8】



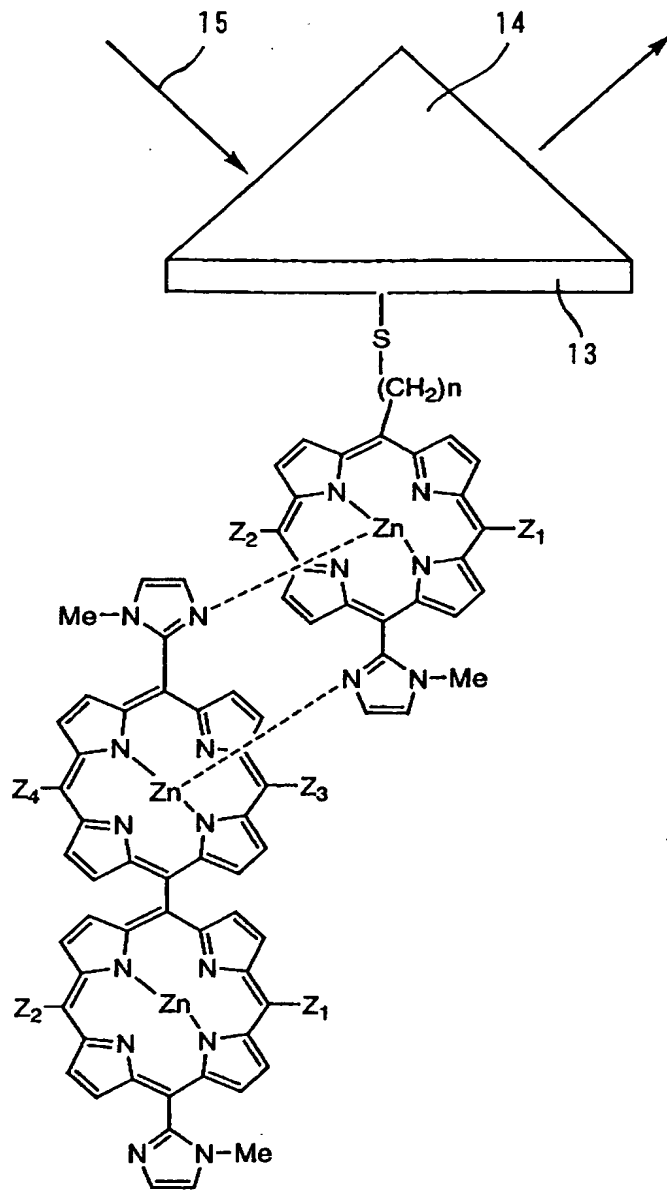
【図 9】



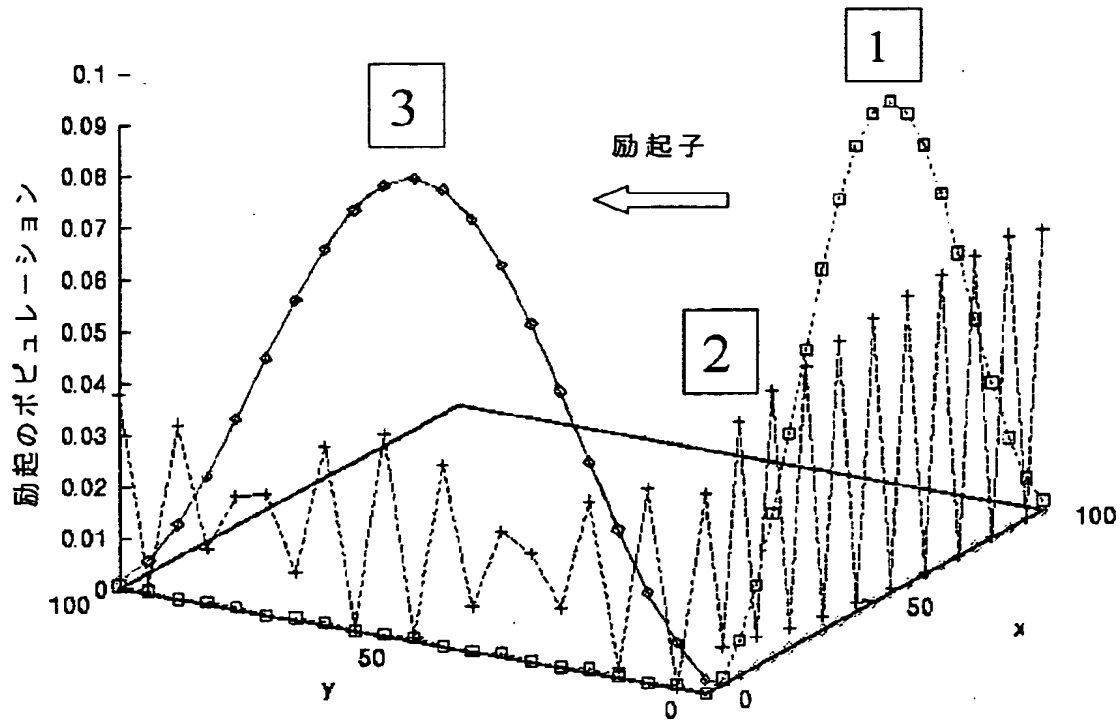
【図10】



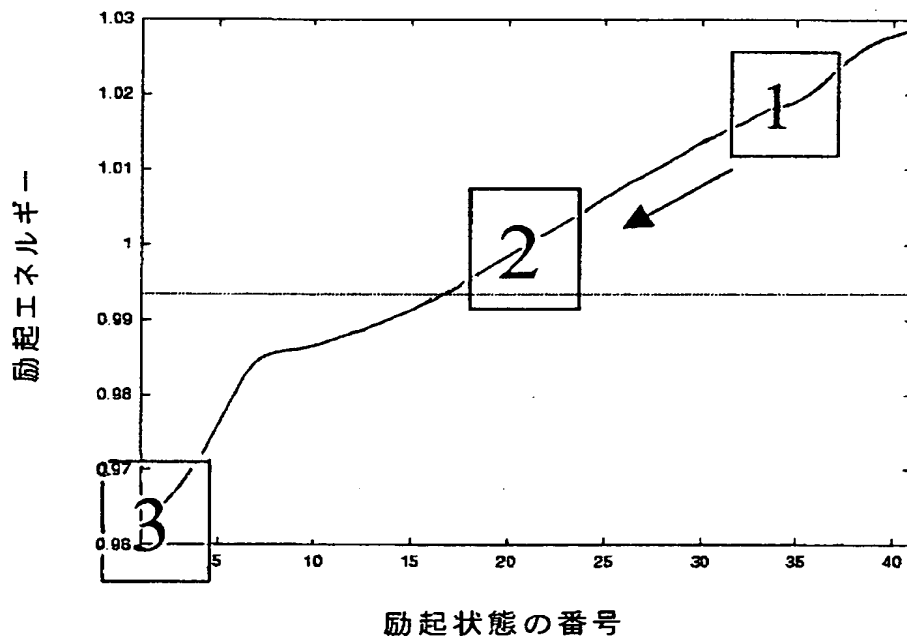
【図 11】



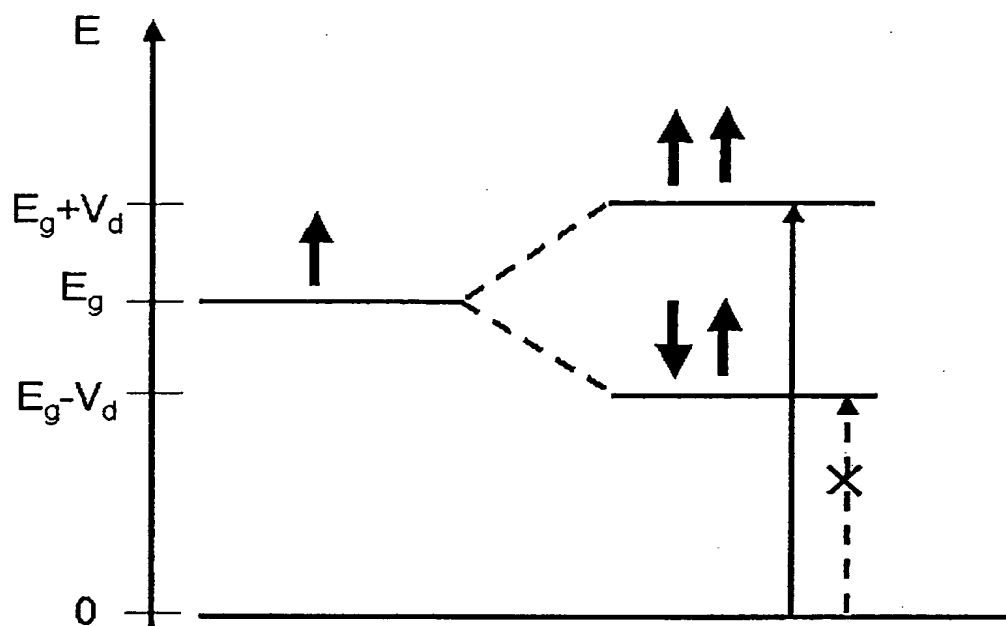
【図 1 2】



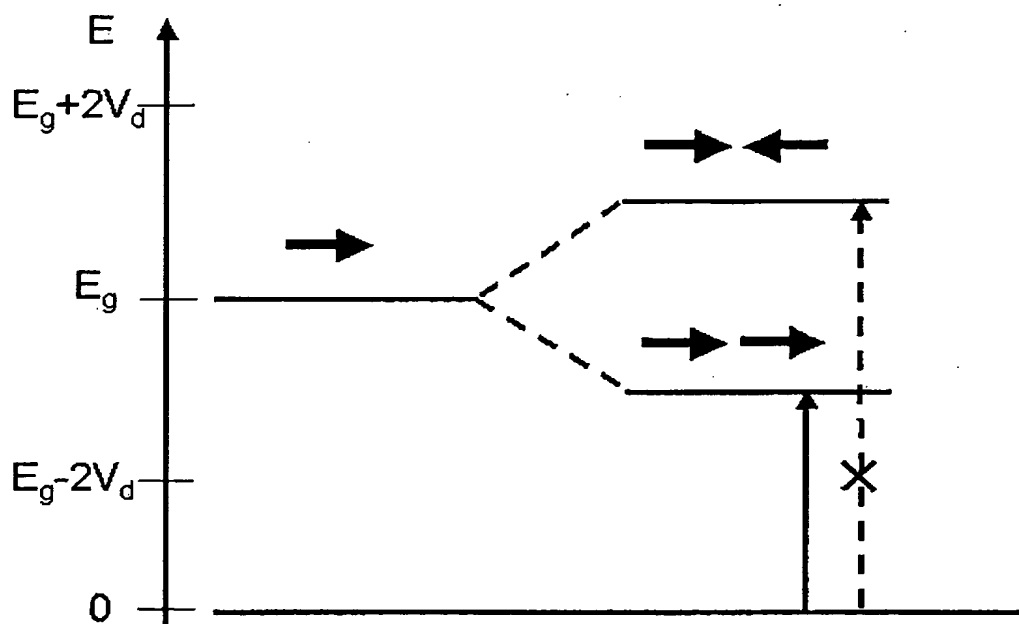
【図 1 3】



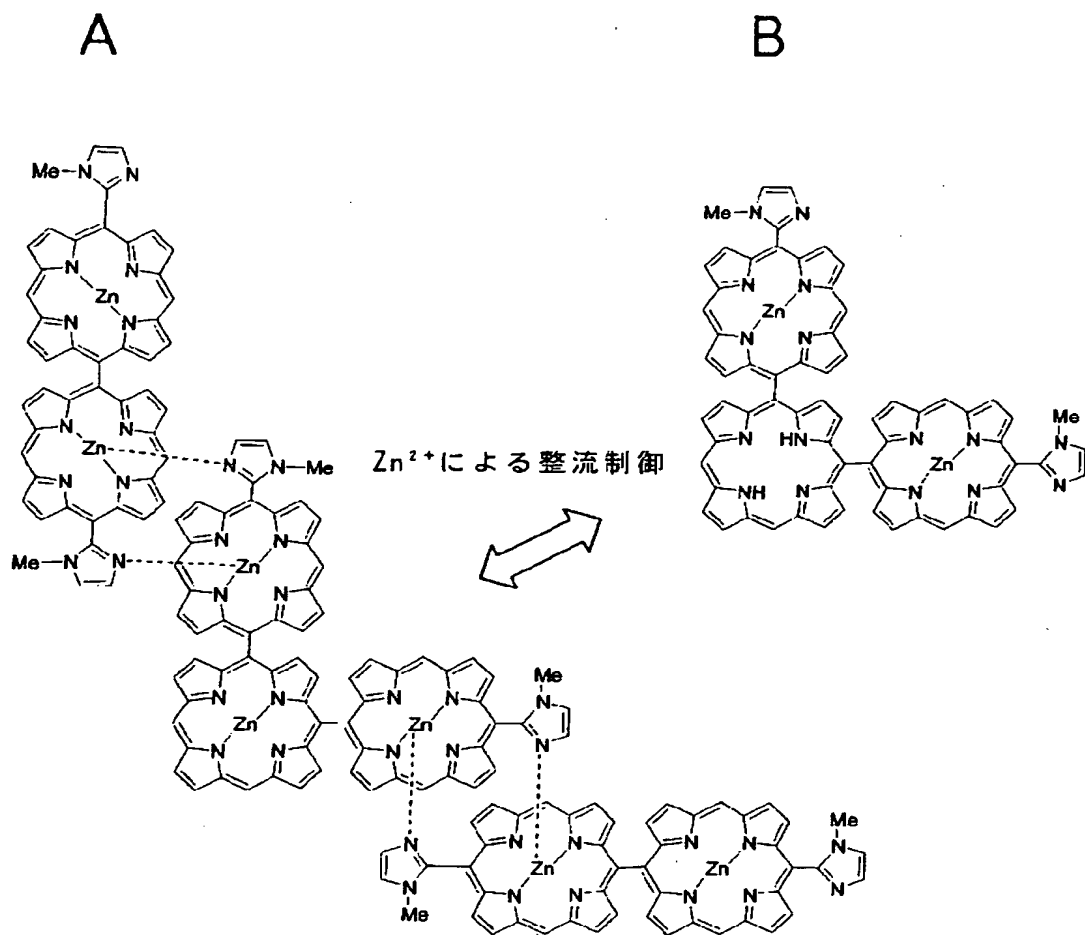
【図 14】



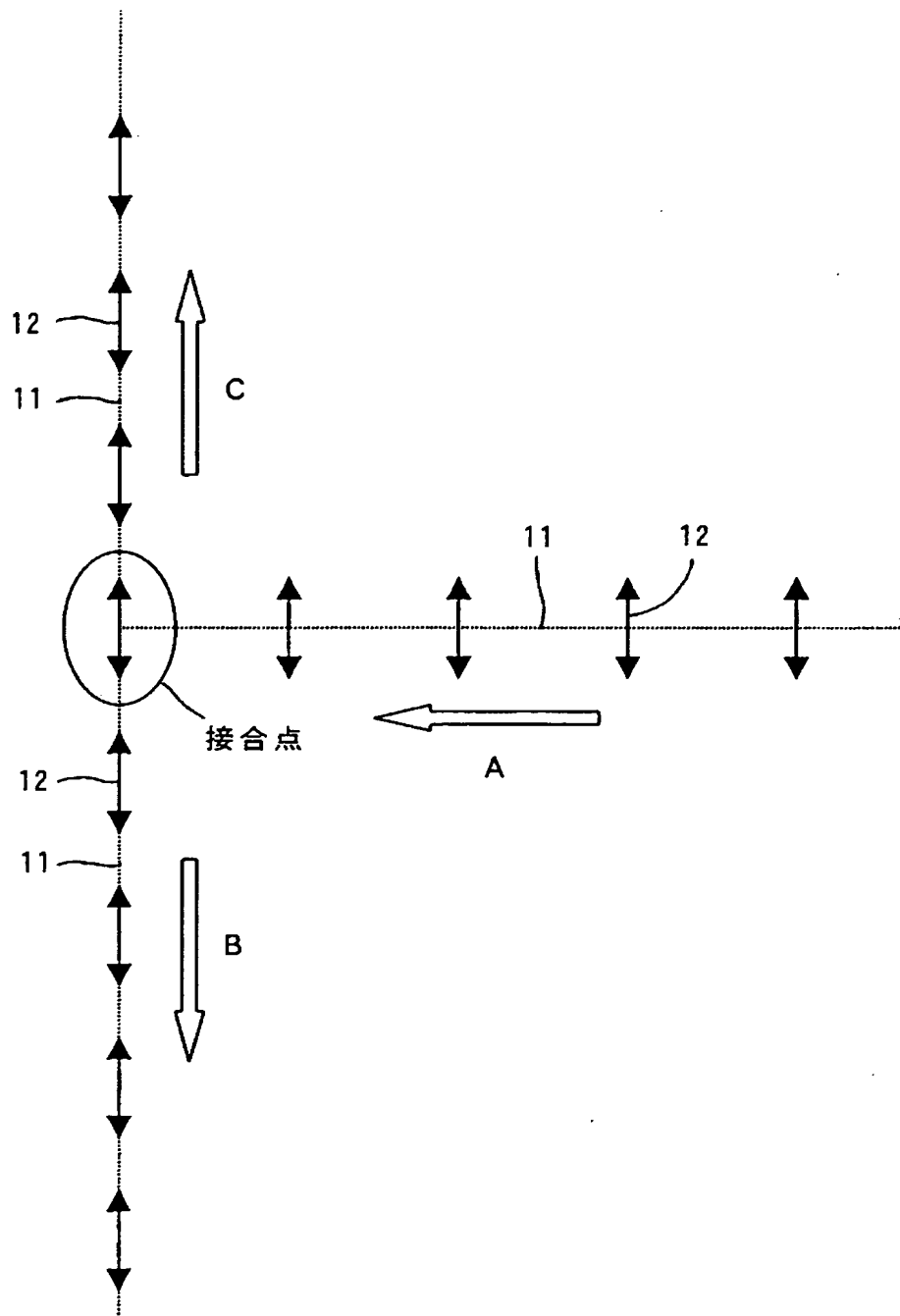
【図 15】



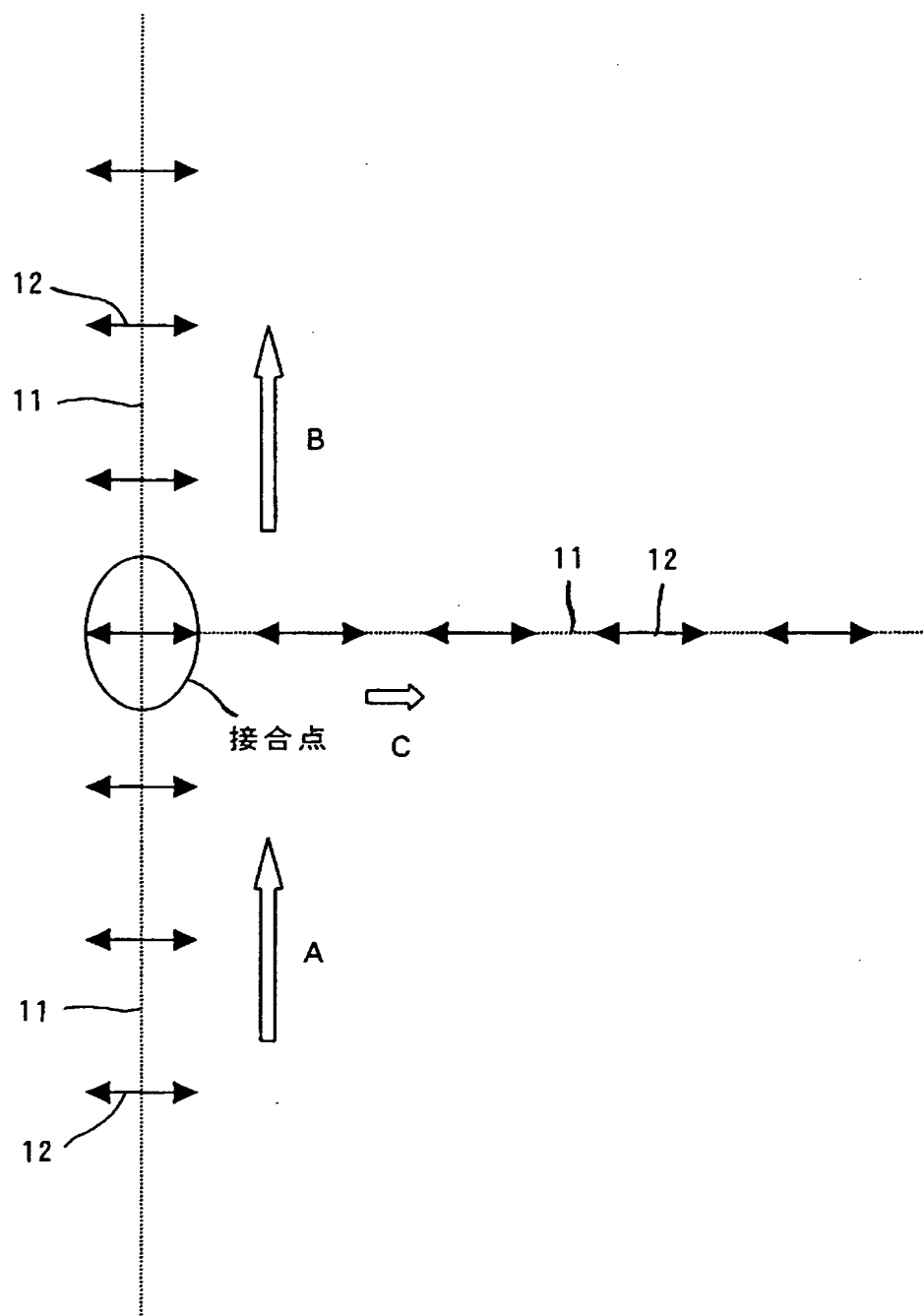
【図 16】



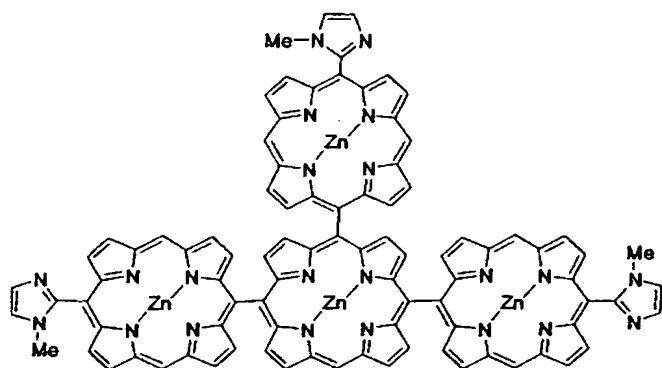
【図 1 7】



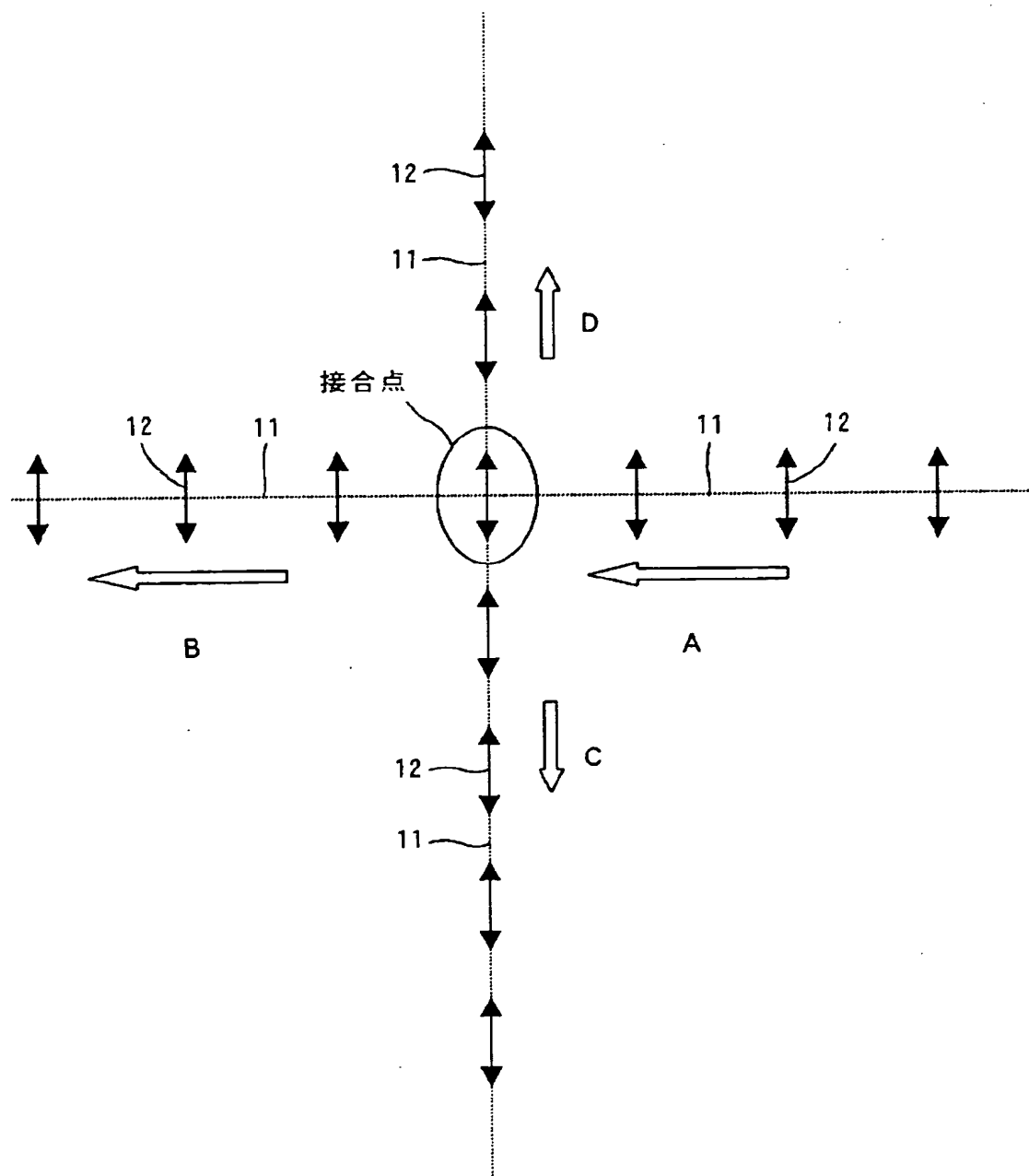
【図 1 8】



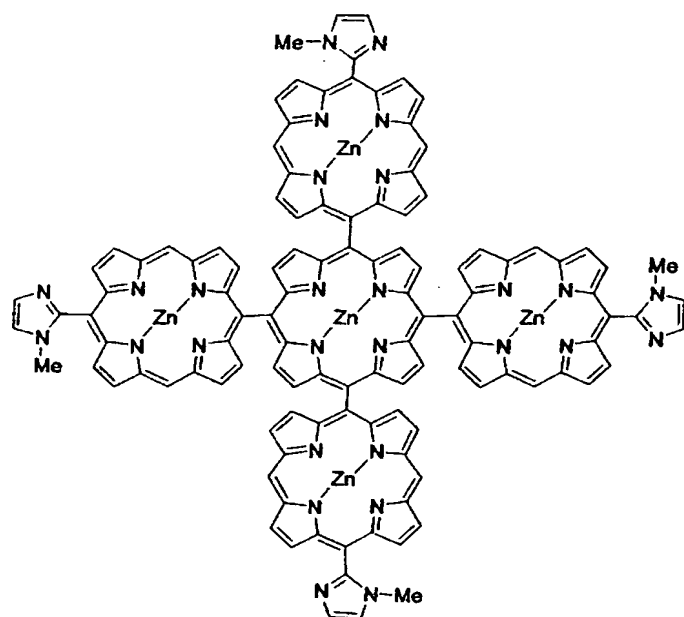
【図 1 9】



【図 20】



【図 2 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の分子エレクトロニクス素子と全く異なる新規な動作原理による整流素子、この整流素子を用いたセンサ素子、スイッチ素子を提供する。

【解決手段】 2つ以上の分子または分子組織体 1 1 をある接合点において結合して整流素子を構成する。1つの分子または分子組織体から、結合している別の分子または分子組織体への励起状態または励起子の移動が、接合点での空間的非対称性を要因として非対称的に進行することを利用して、励起状態または励起子の移動に関する整流機能を得る。また、この整流機能に加えてその整流特性を制御することにより、イオンセンサ素子またはスイッチ素子を構成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名 ソニー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 1 5 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名 ソニー株式会社